

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146573

(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl. C09D 5/29
B05D 5/06
B05D 7/24
C09D161/32
C09D175/00

(21)Application number : 01-286583

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1989

(72)Inventor : TAKAGI TAKESHI
KASAWA SUSUMU
OGURI HIROYUKI

(54) FORMATION OF COLORED COATING FILM OF NEW DESIGN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colored coating film of new design, forming a clear layer of different two layers, changing transparency and developing rainbow color by angle of observation by applying a clear coating compound containing a combination of specific resins as main components to a material to be coated and curing the resins.

CONSTITUTION: A clear coating compound comprising a resin composition, as a main component, which contains (A) a resin having 22-40 acid value, 100-150 hydroxyl number, SP1 solubility parameter of coating film and n_1 refractive index, (B) a resin having 2-10 acid value, 30-80 hydroxyl number, SP2 solubility parameter of coating film, n_2 refractive index and $SP1-SP2:1.0-2.0$ and $\sqrt{n_1 n_2} \geq 0.05$ and further (C) a crosslinkable resin of aminoplast resin having compatibility with the components A and B or (block) polyisocyanate in the ratio of the component A/B of (20/80)-(70/30) and the components (A+B)/C of (80/20)-(40/60) is applied to a material to be coated and cured to give the objective varied coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-146573

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 5/29
B 05 D 5/06
C 09 D 7/24
161/32
175/00

識別記号

PRA
3 0 2
P H H
P H P

庁内整理番号

8016-4 J
6122-4 F
8720-4 F
8215-4 J
7602-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)6月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 新意匠色塗膜形成方法

⑮ 特 願 平1-286583

⑯ 出 願 平1(1989)11月1日

⑰ 発 明 者 高 木

雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑱ 発 明 者 笠 輪

進

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑲ 発 明 者 大 栗 弘 之

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本ペイント株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 伊藤 武雄

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

新意匠色塗膜形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸価22~40、水酸基価100~150、溶解性パラメータ Sp_1 塗膜、屈折率 n_1 の樹脂(1)と、酸価2~10、水酸基価30~80、溶解性パラメータ Sp_2 塗膜、屈折率 n_2 の樹脂(2)、ただし Sp_1-Sp_2 が1.0~2.0の範囲内にあり、且つ塗膜屈折率の差が $|n_1-n_2|$ が0.05以上となるもの、および樹脂(1)、樹脂(2)と相溶性のあるアミノプラスチック樹脂、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネートから選ばれる架橋性樹脂(3)からなり、

樹脂(1)と樹脂(2)の配合比が20/80~70/30であり、樹脂(1)と樹脂(2)と樹脂(3)の配合比が80/20~40/60である樹脂組成物を主成分とするクリアー塗料を被塗物に適用し、硬化せしめることを特徴とする

新意匠色塗膜形成方法、

(2) 樹脂(1)がアクリル系樹脂またはポリエステル系樹脂で、樹脂(2)がフッ素系樹脂である請求項第1項記載の方法、

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は新意匠色塗膜形成方法に係り、さらに詳しくは特定樹脂の組み合わせを主成分として含むクリアー塗料を適用し硬化せしめるだけで、サブミクロンオーダーの上層と、下層の屈折率の異なる2つの樹脂層を形成し、光の干渉により従来の塗膜では得られない塗色が得られ、見る角度により透明性が変化しまた虹色が発現する新意匠色塗膜の形成方法に関するものである、

従来技術

自動車、家電製品など美観性が求められる分野に於いてはマイカ、干渉マイカ、グラファイト、超微粒子チタン等新規顔料の開発が鋭意進められている、

発明が解決しようとする問題点

特開平3-146573 (2)

本発明はかかる従来技術とは異なり、樹脂層での光の屈折および反射ならびに光の干渉現象に基づいて新規意匠色を得ることを目的とするものである。即ちクリアーな樹脂層の上に、光の波長に近いサブミクロンオーダーの透明な樹脂層が設けられると内部境界線での反射光と表面での反射光の位相が例えば逆になり互いに打ち消しあい色変化を生じ、また見る角度によっても色が変わることが干渉色発現の原理から容易に推認せられる。クリアー塗膜のうえにこの様なサブミクロンオーダーのクリアー層を別途に設けることは現在の塗装技術においては必ずしも困難ではないが、ピンホール等の問題、あるいは作業性等の問題から実現に至っていない。

発明が解決しようとする問題点

そこで通常のクリアー塗装工程を変えることなく、一回の塗装ならびに乾燥硬化手段により屈折率の異なる2層のクリアー層が形成され光の干渉効果により新規意匠色の塗膜が得られる様な方法を提供することが本発明目的である。

これら樹脂の溶解性パラメーター S_p 値がことなると S_p の低い樹脂が、 S_p の高い樹脂の上に分離する傾向がある。しかしながら S_p 差があまりに大であると樹脂を混合することが出来ず塗料段階で両者が互いに分離してしまう。樹脂の相溶性は分子量によっても異なるが、本発明者等は塗料に通常使用せられる分子量2000～10,000程度の樹脂にあっては、かかる樹脂間の S_p 値の差が1.0～2.0、好ましくは1.0～1.5の範囲内にあるとき両者が均一に溶液状態で混合せられ、しかも被塗物に塗布した場合に2層に分離せられることを見出した。しかしながら、樹脂と樹脂を分離するとしても、 S_p 差のみでは、ある樹脂の上に他の樹脂を例えば0.1 μm オーダーの膜厚で浮かせることは困難である。本発明者等は光干渉効果を期待しうる0.4～1 μm 程度の膜厚の樹脂層を、ある樹脂層の上に形成せしめる目的で鋭意研究の結果、硬化に使用せられる架橋性樹脂との反応性に差をつけることにより目的を達成しうることをみいだし

問題点を解決するための手段

本発明に従えば上記目的が

酸価22～40、水酸基価100～150、溶解性パラメーター S_{p1} 塗膜、屈折率 n_1 の樹脂(1)と、酸価2～10、水酸基価30～80、溶解性パラメーター S_{p2} 塗膜、屈折率 n_2 の樹脂(2)、ただし $S_{p1} - S_{p2}$ が1.0～2.0の範囲内にあり、且つ塗膜屈折率の差が $|n_1 - n_2|$ が0.05以上となるもの、および樹脂(1)、樹脂(2)と相溶性のあるアミノプラスト樹脂、ポリイソシアネート、ブロックドポリイソシアネートから選ばれる架橋性樹脂(3)からなり、

樹脂(1)/樹脂(2)の配合比が20/80～70/30であり、樹脂(1)+樹脂(2)/樹脂(3)の配合比が80/20～40/60である樹脂組成物を主成分とするクリアー塗料を被塗物に適用し、硬化せしめることを特徴とする新意匠色塗膜形成方法により達成せられる。

種類の異なる2種の樹脂を混合して塗装する際、

た。すなわち本発明者等はアミノプラスト樹脂、ポリイソシアネート、ブロックドポリイソシアネート等の架橋性樹脂と反応するための官能基量を樹脂(1) > 樹脂(2)とすることにより樹脂(1)の上に樹脂(2)がサブミクロンオーダーの膜厚で層分離し形成せられること、さらにまた、本発明者等は、樹脂層(1)と樹脂層(2)の間に屈折率差をもうけることにより、両樹脂層の界面で光が反射され、該反射光により新意匠性塗膜が得られること、樹脂(1)と樹脂(2)の各塗膜屈折率 n_1 と n_2 との差が大きい程、界面での反射光が大となり、屈折率差 $|n_1 - n_2|$ が0.05以上、好ましくは0.1以上において特に有用な新意匠性塗膜が得られることを見出し、それらが本発明の基礎となったものである。

樹脂(1)、樹脂(2)の樹脂種はクリアー塗料として用いられる任意のものであってもかまわないが、透明性、光の屈折率、塗膜性能等の点から樹脂(1)としてはアクリル系樹脂、ポリエステル

特開平3-146573 (3)

系樹脂等、また樹脂(2)としてはフッ素系樹脂等であることが特に好ましい。これらの樹脂は勿論前述の架橋性樹脂と相溶性を有するものでなくてはならない。

架橋性樹脂との反応性の点から、本発明で使用せられる樹脂(1)は酸価22~40、水酸基価100~150を有し、また樹脂(2)は酸価2~10、水酸基価30~80を有する必要がある。それらのS_p値は樹脂(1)のほうが大で、S_p値の差は使用せられる樹脂の分子量が2000~10000程度のものとして、1.0~2.0の範囲内、好ましくは1.0~1.5の範囲内にあるべきである。さらにまた前述の如く、両樹脂のそれぞれの塗膜屈折率 n_1, n_2 は、その差 $|n_1 - n_2|$ が0.05以上、好ましくは0.1以上に設定せられる必要がある。

樹脂の酸価、水酸基価が高くなるほど系全体が親水性になるため塗膜の耐水性、耐候性が悪くなり望ましくないし、またあまり低くすぎても架橋性樹脂との硬化反応が不十分となり、塗膜の物理

的、機械的性質や化学的耐久性が低下し好ましくない。

樹脂(2)としては前述の如く、フッ素樹脂が好ましく利用せられるが、これはS_p値が通常のアクリルより1.0~1.5低く、上に浮きやすい性質があり、また屈折率が通常のアクリルより0.1程度低いため、S_p値、屈折率差の制御が容易であるからである。しかしながらアクリル樹脂を例えばスチレン含有0%のものと70%のものにし樹脂(1)および(2)として用いてもかまわない。

本発明のクリアー塗料には所望により、表面調整剤(例えば信越シリコンKF-69、バイエルシリコンOL、BYK-VP-300等のシリコン系化合物、モダフロー、ミキレベMK-50等のアクリル系化合物)、紫外線吸収剤(例えばチヌビン328、チヌビン900等)、サノールLS-770、サノールLS-144、サノールLS-292、反応触媒(例えばスルホン酸誘導体、スズ化合物等)等を適宜くわえること

が出来る。

なお本発明の樹脂組成物にあっては、樹脂(1)、(2)、(3)の配合比を、樹脂(1)/樹脂(2)を20/80~70/30に、また樹脂(1)+樹脂(2)/樹脂(3)を80/20~40/60の範囲に選択する必要があることが確かめられている。樹脂(2)の量がこの範囲を越えると樹脂(2)の膜厚が光干渉を起こす所定の膜厚にならない。また樹脂(3)の量が20未満では硬化不足を来し、60を越えると過剰硬化になり膜物性が低下しともに好ましくない。本発明の樹脂組成物を主成分とするクリアー塗料は通常の塗装法により上塗りの上に適用し架橋性樹脂の種類により常温硬化或は140℃~160℃20分程度の焼付硬化により2層クリアー膜を形成せしめることが出来る。

本発明では樹脂(2)が樹脂(1)よりS_pが低いいため表面に浮きやすく、また反応速度が遅い為未硬化状態では表面に押し出され易く、表面に1μ前後の厚さで塗膜を形成するものと考えられ

る。いずれにせよ本発明方法によれば、一回の塗装操作により、見る角度により透明性が変化したり、干渉色が発現し従来の塗膜では得られない変化に富んだ意匠性のある塗膜がえられる。

以下実施例により本発明を説明する。

製造例1~3

第1表のモノマー組成で通常の溶液重合法により3種のアクリル樹脂を製造した。これら樹脂の酸価(AV)、水酸基価(OHV)、S_p値を第1表にしめしてある。これら樹脂はいずれも平均分子量が約10,000であった。

実施例1~4

製造例1~3で得られた各樹脂(1)に、樹脂(2)としての酸価(AV)、水酸基価(OHV)、S_p値が第2表に示されているフッ素樹脂(旭ガラス製)と、樹脂(3)としてのブチル変性メラミン樹脂(ユーパン128、三井東圧製)およびモダフロー(アクリル系表面調整剤)を第2表に記載された量配合しクリアー塗料を調製した。

特開平3-146573 (4)

0.8mm×7cm×15cmの銅板を、予めサーフグインSD-5000（リン酸亜鉛系表面処理剤、日本ペイント㈱製）で表面処理し、パワートツブU-30（カチオン電着塗料、日本ペイント㈱製）下塗り塗料を乾燥膜厚20μmに塗装し180℃で20分間焼付、次にオルガパー2グレー中塗り塗料（オイルフリーメラミン系塗料、日本ペイント㈱製）を乾燥膜厚35μmに塗装し、140℃で20分間焼付た試験板を用意した。上記の試験板にメタリックベース塗料のスーパーラックM-90シルバー（日本ペイント㈱製）を膜厚15μmに塗装し、ウェットオンウェットで各実施例で得られたクリアー塗料を膜厚40μmとなるよう塗装し140℃で20分間焼付た後、各板の干渉色の有無を評価した。その結果を第2表に示した。

(以下 余 白)

第2表 塗料配合及び干渉色の有無

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 樹脂1 | 樹脂種 AOS 価値率 | アクリル樹脂1 30 130 10.7 1.5 | アクリル樹脂2 12 60 10.5 1.5 | アクリル樹脂3 12 60 10.0 1.5 | アクリル樹脂1 30 130 10.7 1.5 |
| 樹脂2 | 樹脂種 AOS 価値率 | フッ素樹脂1 25 45 9.5 1.4 | フッ素樹脂1 25 45 9.5 1.4 | フッ素樹脂1 25 45 9.5 1.4 | フッ素樹脂2 10 90 0.0 1.4 |
| 樹脂3 | 樹脂種 | ブチル変性メラミン樹脂1 | ブチル変性メラミン樹脂1 | ブチル変性メラミン樹脂1 | ブチル変性メラミン樹脂1 |
| 塗料配合 樹脂1/樹脂2 (%) | | 50/50 30 | 50/50 30 | 50/50 30 | 50/50 30 |
| 添加剤 モダフロ (%) | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 干渉色 | | △ | △ | △ | × |

第 2 表 . アクリル樹脂の配合表

[illegible]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**